

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-7604

(P2000-7604A)

(43)公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 7 C 43/20		C 0 7 C 43/20	D 3 K 0 0 7
43/257		43/257	C 4 H 0 0 6
211/54		211/54	
C 0 9 K 11/06	6 1 5	C 0 9 K 11/06	6 1 5
	6 2 5		6 2 5
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平10-171283	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成10年6月18日(1998.6.18)	(72)発明者	東 久洋 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72)発明者	細川 地潮 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72)発明者	楠本 正 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(74)代理人	100079083 弁理士 木下 實三 (外1名)
		最終頁に続く	

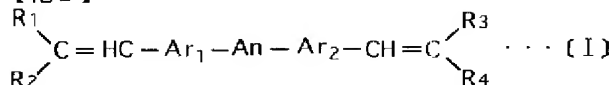
(54)【発明の名称】 ジスチリルアリーレン誘導体および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 発光効率の向上および低駆動電圧化を実現できるジスチリルアリーレン誘導体および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 一般式〔I〕

【化1】

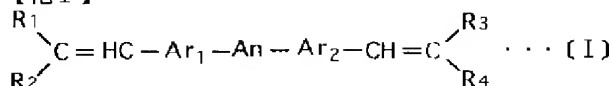


(式中、An、Ar₁、Ar₂、R₁～R₄は、明細書に記載した通りである)で表されるジスチリルアリーレン誘導体を用いて有機EL素子の発光層を構成する。これにより、優れた発光効率が得られるとともに低電圧での駆動を実現でき、単層でも優れた性能が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔I〕

【化1】



(式中、Anは、少なくとも3つの環を含む置換或いは無置換の縮合環よりなる2価の基を示す。Ar₁ および Ar₂は、それぞれ独立して、単結合、炭素数6～30のアリーレン、および、アリーレンの集合体であるポリアリーレンのうちのいずれかを示す。R₁～R₄は、互いに独立して、水素、置換或いは無置換の炭素数6～30のアリール基、および、アリール基の集合体であるポリアリール基のうちのいずれかを表す。R₁～R₄は、アミノ基或いはオキシ置換基により、少なくとも3置換以上されているか、または、R₁ および R₂ に置換されているか、もしくは、R₃ および R₄ に置換されている。ここで、置換基とは、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基またはハロゲン原子を表す。これらの置換基は、単一でも複数置換されていてもよい。)で表されるジスチルルアリーレン誘導体。

【請求項2】 請求項1に記載したジスチルルアリーレン誘導体と、このジスチルルアリーレン誘導体を挟持する一対の電極とを備えたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 請求項2に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記ジスチルルアリーレン誘導体を発光層の構成材料として用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 請求項3に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層は、再結合サイト形成物質を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 請求項4に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記再結合サイト形成物質は、蛍光収率が0.3～1.0の範囲の蛍光材料より選ばれた少なくとも一種からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 請求項5に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記蛍光材料は、スチルルアミン系化合物、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体およびピラン誘導体であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 請求項2に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記ジスチルルアリーレン誘導体を正孔輸送層の構成材料として用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なスチルル化合物としてのジスチルルアリーレン誘導体、および、そのジスチルルアリーレン誘導体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子という)に関する。

【0002】

【背景技術】電界発光を利用したEL(エレクトロルミネッセンス)素子は、自己発光のため視認性がよく、また、完全固体であるため耐衝撃性に優れるという特徴を有しており、薄型ディスプレイ素子、液晶ディスプレイのバックライト、平面光源等に用いられている。現在主に実用化されているEL素子は、無機分散型EL素子である。この無機分散型EL素子は、数10V、10kHz以上の交流電圧を必要とするため、駆動回路が複雑になっている。

【0003】一方、有機薄膜EL素子は、駆動電圧を10V程度まで低下させることができる上、高輝度に発光するため、近年盛んに研究が行われ、多くの有機薄膜EL素子が開発されている。有機薄膜EL素子の基本的な素子構成は、透明電極/発光層/背面(対向)電極である。このように発光層は一層でも構わないが、電子輸送性と正孔輸送性とのバランスが悪いため、有機化合物層を多層化することで性能を高めるようにしている(C.W. Tang and S.A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett., vol. 51, pp. 913~915(1987); 特開昭63-264692号公報)。この積層型の有機薄膜EL素子の素子構成は、例えば、透明電極/正孔注入層/発光層/背面電極であり、正孔注入層により正孔を発光層内へ効率よく注入することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】発光層や正孔注入層等の有機化合物層を多層化する方法では、各層を真空蒸着法等により順次成膜しなければならないため、素子の作製に手間がかかる。また、各層を均一かつ薄い膜状に形成しなければならないので、有機化合物層の材料には優れた薄膜性が要求され、使用できる材料が制限されるという問題があった。例えば、発光効率が高くても薄膜性に劣るものは発光材料として採用できなかった。

【0005】このような問題を解決するものとして、正孔輸送能と電子輸送能との両方の特性を備えた有機化合物により発光層を構成した有機EL素子が提案されている(特開平2-21070号公報)。しかしながら、特開平2-21070号公報で開示された有機化合物は、薄膜性はあるものの、耐熱性に乏しい上に発光効率が低く、この有機化合物を用いても表示素子として十分な性能が得られなかった。

【0006】また、近年、携帯情報機器としての用途から、有機EL素子に対する低駆動電圧化の要望が高まっている。このため、正孔注入層や正孔輸送層の改良により駆動電圧を低下させる試みが行われているが、十分な結果が得られていない。

【0007】本発明の目的は、発光効率の向上および低駆動電圧化を実現できるジスチルルアリーレン誘導体および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

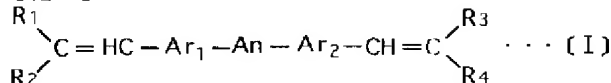
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らが前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、電子輸送性の基と正孔輸送性の基とを同一分子内にバランスよく配置することで、この化合物からなる一層のみでも発光効率の高い有機EL素子が得られるという知見が得られた。この知見に基づき、さらに検討を行った結果、正孔を効率よく注入、輸送する基として化合物分子中にアミノ基或いはオキシ置換基を配置すること、および、電子輸送をまかなう基として、少なくとも3つの環を含む置換或いは無置換の縮合環よりなる2価の基が有望であることを見出した。また、これらのアミノ基或いはオキシ置換基、および、少なくとも3つの環を含む置換或いは無置換の縮合環よりなる2価の基を、化合物1分子中に含むことにより、イオン化ポテンシャルが低下し、効率よく正孔が注入されて低駆動電圧化を達成できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成したものである。

【0009】具体的には、本発明は、一般式〔I〕

【0010】

【化2】



【0011】（式中、Anは、少なくとも3つの環を含む置換或いは無置換の縮合環よりなる2価の基を示す。また、Ar₁ およびAr₂は、それぞれ独立して、単結合、炭素数6～30のアリーレン、および、アリーレンの集合体であるポリアリーレンのうちのいずれかを示す。R₁～R₄は、互いに独立して、水素、置換或いは無置換の炭素数6～30のアリール基、および、アリール基の集合体であるポリアリール基のうちのいずれかを表す。R₁～R₄は、アミノ基或いはオキシ置換基により、少なくとも3置換以上されているか、または、R₁およびR₂に置換されているか、もしくは、R₃およびR₄に置換されている。ここで、置換基とは、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基またはハロゲン原子を表す。これらの置換基は、単一でも複数置換されていてもよい。）で表されるジスチルルア

リーレン誘導体を提供するものである。

【0012】ここで、単一置換とは、例えば、Ar₁がフェニレンの場合、置換基としてメチル基が一つ置換されていることをいい、複数置換とは、例えば、フェニレンにメチル基が3個或いは4個付いていたり、フェニレンにメチル基およびエチル基が一個ずつ置換されている場合等を示す。

【0013】また、前記一般式〔I〕で表される本発明のジスチルルアリーレン誘導体は、有機EL素子の構成材料として有効である。すなわち、本発明の有機EL素子は、前記一般式〔I〕で示されるジスチルルアリーレン誘導体と、このジスチルルアリーレン誘導体を挟持する一対の電極とを備えたことを特徴とする。

【0014】すなわち、一般式〔I〕で表される化合物（ジスチルルアリーレン誘導体）は、一般に、イオン化エネルギーが5.7eV程度より小さいので、電極（陽極）として適当な陽極金属または陽極化合物を選択すれば、比較的正孔を注入しやすい素子が得られる。また、本発明のジスチルルアリーレン誘導体は、電子親和力が2.8eV程度よりも大きいので、電極（陰極）として適当な陰極金属または陰極化合物を選択すれば、比較的电子を注入しやすい上、電子、正孔の輸送能力も優れている。さらに、一般式〔I〕で表される化合物は、固体状態での蛍光性が強いので、当該化合物やその会合体や前記化合物の結晶等において、電子と正孔との再結合時に形成された励起状態を光に変換する能力が大きい。

【0015】このため、一般式〔I〕で表されるジスチルルアリーレン誘導体を有機EL素子の有機物化合物層の構成材料として用いることで、単層でも優れた発光効率を得られるとともに、低電圧での駆動を実現できる。従って、素子構成を多層にしくなくても単層で優れた素子性能が得られるため素子を容易に作製できる。

【0016】有機EL素子の構成は、各種の態様があるが、前述した一対の電極（陽極および陰極）間に発光層を挟持した構成を基本とし、この発光層の構成材料として前述のジスチルルアリーレン誘導体を用いることが望ましい。

【0017】ジスチルルアリーレン誘導体は、単独で発光層として用いてもよいが、より発光効率を高めるために、発光層は、ジスチルルアリーレン誘導体とともに再結合サイト形成物質を含有することが好ましい。ここで、再結合サイト形成物質とは、両極から注入された電子と正孔とがそれぞれ再結合する場所を積極的に提供する物質（ドープンと称される場合もある）、或いは、電子と正孔との再結合自体は生じないが、再結合エネルギーが伝播されて光を発光する場所を提供する物質のことをいう。すなわち、再結合サイト形成物質は、分子化合物を単独で使用するだけでは発光層における発光輝度が乏しい場合、それを補うために添加される蛍光量子収率が比較的高い物質であり、再結合サイト形成物質を添加

10

20

30

40

50

することにより、電子と正孔とを集中的に発光層の中央付近で再結合させることができるので、発光輝度を高めることができる。

【0018】当該再結合サイト形成物質は、前述したように、蛍光量子収率が高い材料からなることが好ましく、具体的には、蛍光収率が0.3～1.0の範囲の蛍光材料より選ばれた少なくとも一種からなることが望ましい。このような蛍光量子収率の範囲を満足する蛍光材料としては、スチリルアミン系化合物、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体およびピラン誘導体を採用できる。すなわち、再結合サイト形成物質として、これらの蛍光材料のうちのいずれかを単独で用いてもよく、或いは、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0019】前述した発光層と電極との間には、必要に応じて正孔輸送層を介装してもよく、当該正孔輸送層の構成材料としてジスチリルアリーレン誘導体を用いてもよい。

【0020】

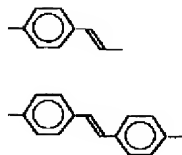
【発明の実施の形態】〈1〉ジスチリルアリーレン誘導体

一般式〔I〕において、 A_n の具体例としては、アントラセンジイル、テトラセンジイル、ピレンよりなる2価の基、ペリレンよりなる2価の基、トリフェニレンよりなる2価の基、コロネンよりなる2価の基等が好ましい。特に好ましいのは、アントラセンジイルである。

【0021】また、一般式〔I〕において、 Ar_1 および Ar_2 は、それぞれ独立して、単結合、炭素数6～30のアリーレン、および、アリーレンの集合体であるポリアリーレンのうちのいずれかである。これらのアリーレン、ポリアリーレンは、置換されていてもよく、或いは、無置換でもよい。アリーレンは、その炭素数が6未満では所望のアリーレンを形成できず、炭素数が30を越えると合成に手間がかかる上に蒸着が困難になる場合がある。アリーレンとしては、例えば、フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン、ターフェニレン、アントラセンジイル、クォーターフェニレン、テトラセンジイル、或いは、以下の基が挙げられる。

【0022】

【化3】

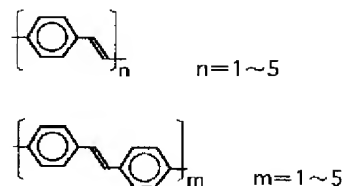


【0023】ポリアリーレンとは、炭素数6～30のアリーレンが組み合わさって連結された基であり、具体的には、ジフェニルアントラセンジイル、ビナフチレン、ビアントラセンジイル、ビアンスリルターフェニレン、ジビフェニルアントラセンジイル、以下の化4に示す

基、化4に示す基が組み合わさって連結された基が挙げられる

【0024】

【化4】



10

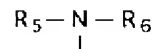
【0025】一般式〔I〕において、 $R_1 \sim R_4$ は、互いに独立して、水素、置換或いは無置換の炭素数6～30のアリール基、および、アリール基の集合体であるポリアリール基のうちのいずれかを表す。具体的なアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ターフェニル基、アントラニル基、スチリル基、スチリルフェニル基等がある。

【0026】また、一般式〔I〕の $R_1 \sim R_4$ は、アミノ基或いはオキシ置換基により、少なくとも3置換以上されていることが望ましく、特に、4置換以上されていることが好ましい。アミノ基或いはオキシ置換基により、 $R_1 \sim R_4$ が全体で3置換以上されていない場合でも、 R_1 および R_2 に置換されているか、または、 R_3 および R_4 に置換されていればよい。

【0027】ここで、アミノ基としては、例えば、 NH_2 基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基等を採用できる。アルキルアミノ基は、一般式〔II〕

【0028】

【化5】

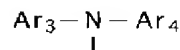


30

【0029】(式中、 R_5 , R_6 は、炭素数1～6のアルキル基を示す。)で表される。当該一般式〔II〕におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。アリールアミノ基は、一般式〔III〕

【0030】

【化6】



40

【0031】(式中、 Ar_3 , Ar_4 は、炭素数6～30のアリール基を表し、これらは置換されていても無置換でもよい。)で表される。

【0032】また、オキシ置換基としては、アルコキシ基、アリールオキシ基等の酸素を介して結合する基が挙げられる。アルコキシ基は、一般式〔IV〕

【0033】

【化7】 $R_7-O- \dots$ 〔IV〕

【0034】(式中、 R_7 は、炭素数1～30のアルキル基を示す。)で表され、アルキル基としては、例え

50

ば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。アリールオキシ基は、一般式〔V〕

【0035】

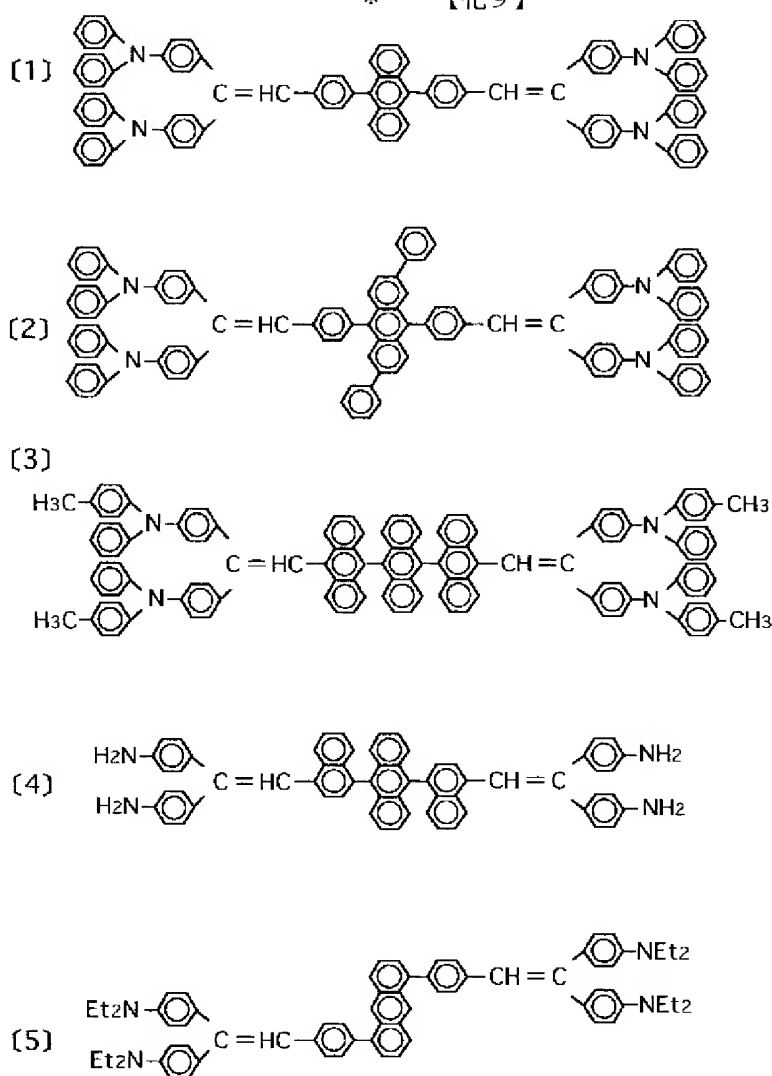
【化8】 $\text{Ar}_5-\text{O}-$...〔V〕

【0036】（式中、 Ar_5 は、炭素数6～30のアリール基、或いは、アリール基の集合体であるポリアリール基を示し、これらは置換されていても無置換でもよい。）で表される。

*【0037】そして、前記一般式〔I〕で表されるジスチリルアリーレン誘導体の具体例としては、以下の化学式〔1〕～〔38〕で表されるスチリル化合物（以下、化合物〔1〕～〔38〕と略称する場合がある）が挙げられる。なお、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0038】

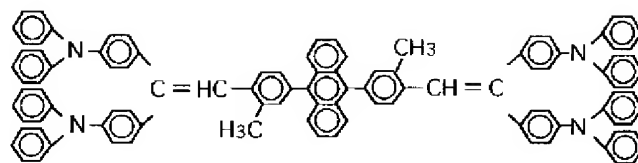
【化9】



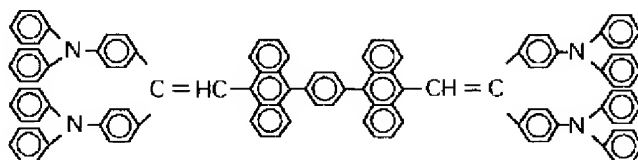
【0039】

※40※ 【化10】

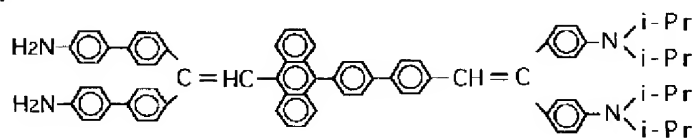
9
[6] 10



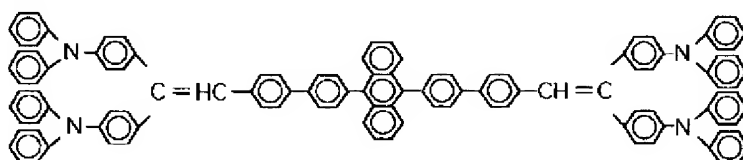
[7]



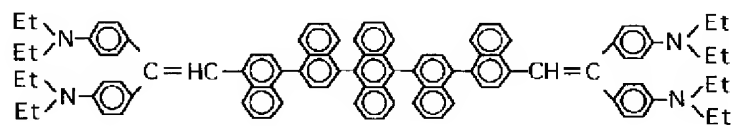
[8]



[9]

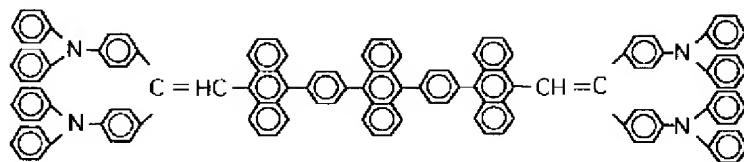


[10]

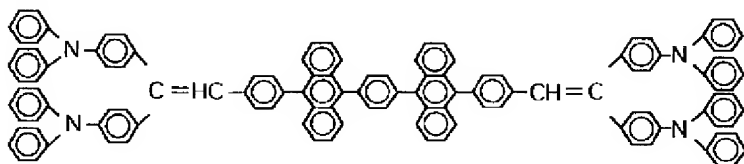


1 1
[11]

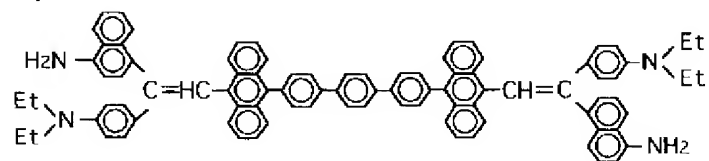
1 2



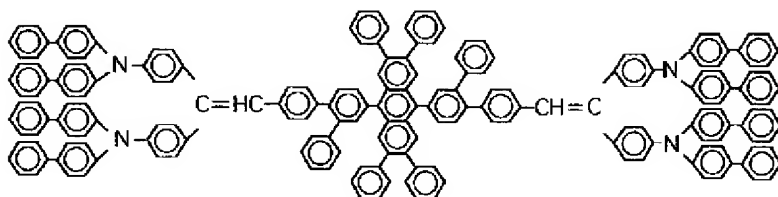
[12]



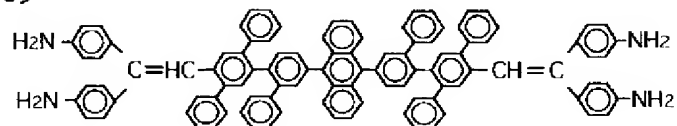
[13]

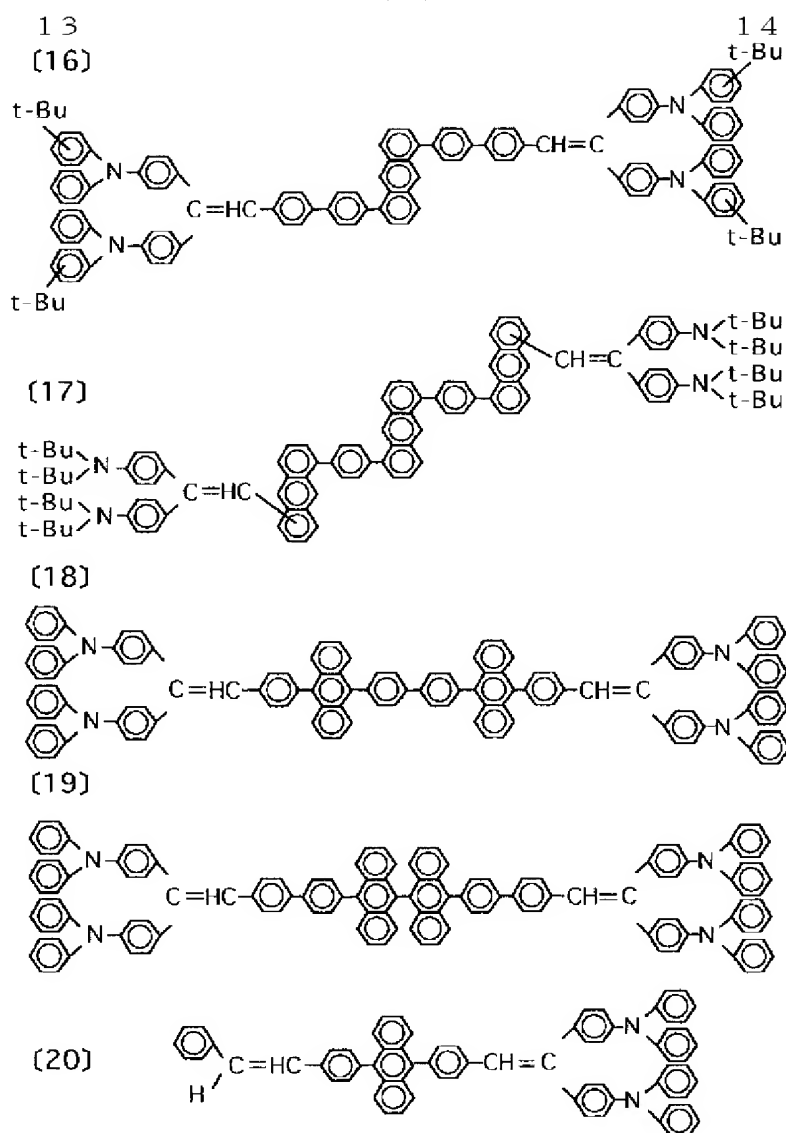


[14]



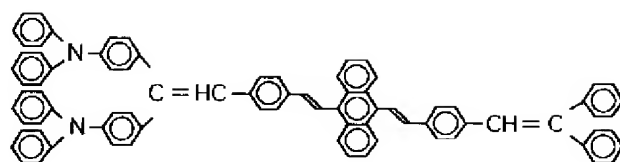
[15]



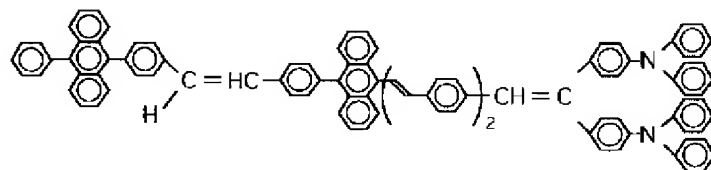


15
[21]

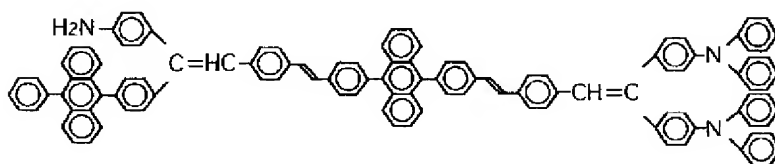
16



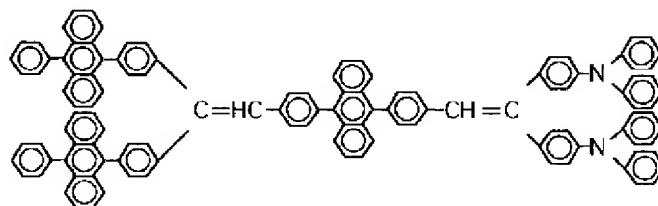
[22]



[23]



[24]

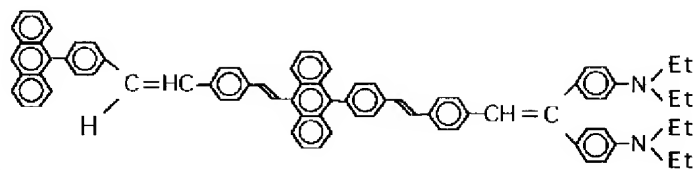


【0043】

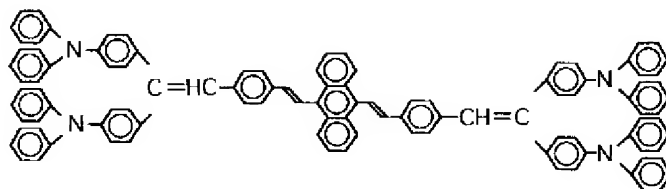
* * 【化14】

17
[25]

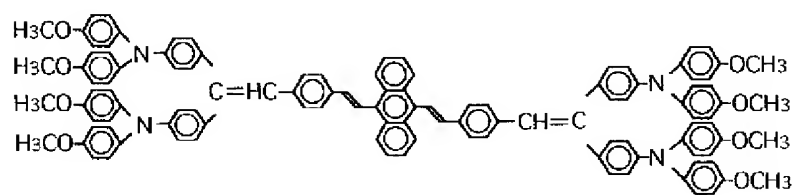
18



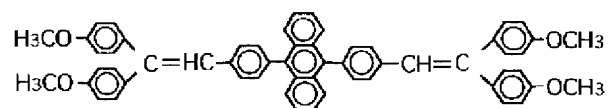
[26]



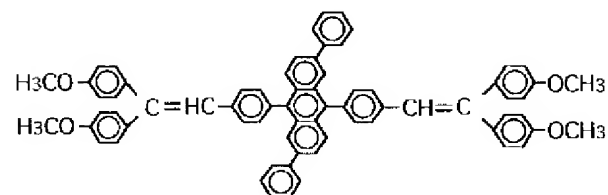
[27]



[28]

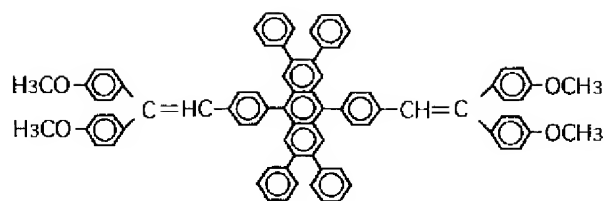


[29]

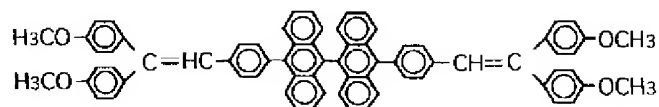


1 9
[30]

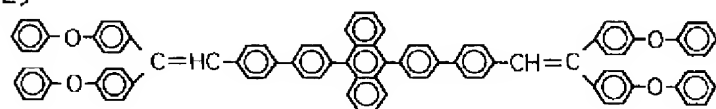
2 0



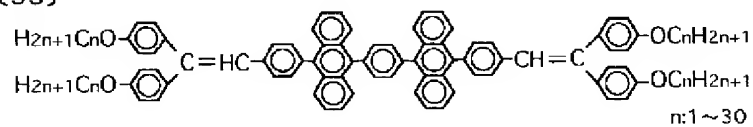
[31]



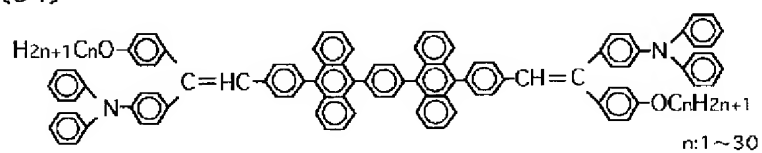
[32]



[33]

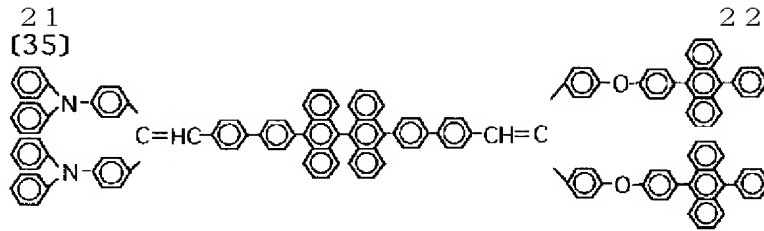


[34]

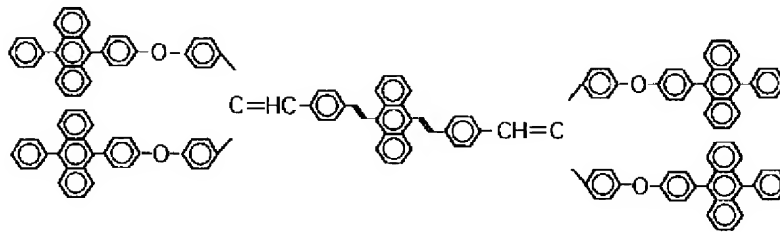


【 0 0 4 5 】

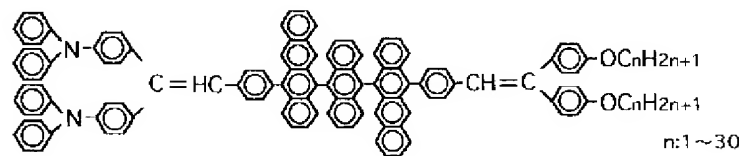
* * 【 化 1 6 】



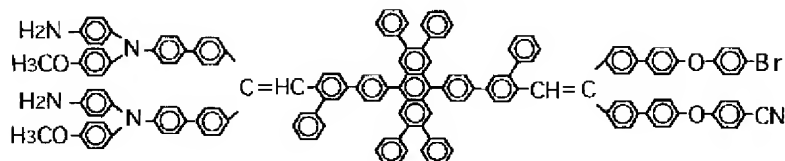
[36]



[37]



[38]



【0046】〈2〉有機EL素子

(1) 有機EL素子の素子構成

本発明のジスチルアアリーレン誘導体を用いた有機EL素子は、基本的には、一対の電極（陽極および陰極）間に有機物化合物層である発光層を挟持した素子構成を有するものであり、必要に応じて、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、有機半導体層、電子障壁層、付着改善層等の有機化合物層を発光層と電極との間に介装することができる。

【0047】このような有機EL素子の具体的な素子構成としては、次の代表的な構成を挙げることができる。なお、本発明の有機EL素子は、これに限定されない。

①陽極／発光層／陰極

②陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

③陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極

④陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

⑤陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

* ⑥陽極／発光層／電子注入層／陰極

⑦陽極／有機半導体層／発光層／陰極

⑧陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極

⑨陽極／正孔注入層／発光層／付着改善層／陰極

【0048】なお、素子構成に拘わらず、有機化合物層および電極は基板に支持されていることが好ましい。この基板としては、従来EL素子に慣用されているものを適宜用いればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英等からなるものを採用できる。

【0049】前記一般式〔I〕で表されるジスチルアアリーレン誘導体は、有機EL素子における発光材料および正孔輸送材料として有効であり、本発明の有機EL素子では、一般式〔I〕で表されるジスチルアアリーレン誘導体を、発光層および正孔輸送層の少なくともいずれか一方の構成材料として用いる。

【0050】(2) 発光層

発光層は、一般式〔I〕で表されるジスチルアアリーレン誘導体を、例えば、蒸着法、スピンコート法、キャスト法等の公知の方法によって薄膜化することにより形成

23

でき、特に、分子堆積膜とすることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、一般式〔I〕のジスチルアアリーレン誘導体を気相状態から沈着させて形成した薄膜や、当該化合物を溶液状態または液相状態から固体化して形成した薄膜のことであり、例えば、蒸着膜等がある。なお、この分子堆積膜は、通常、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは区別される。

【0051】蒸着法を適用できない場合等には、特開昭59-194393号公報等に記載されているように、樹脂等の結着剤と一般式〔I〕のジスチルアアリーレン誘導体とを溶剤に溶かして溶液とした後、この溶液をスピコート法等により薄膜化することで発光層を形成することができる。このようにジスチルアアリーレン誘導体を用いて構成される発光層の膜厚は、特に制限されず、実施にあたって適宜設定すればよいが、通常、5nm～5μmの範囲で設定される。

【0052】（3）再結合サイト形成物質

有機EL素子の再結合領域および発光領域の少なくともいずれか一方には、再結合サイト形成物質を含有させることが好ましい。この再結合領域および発光領域は、通常、発光層であるため、発光層に再結合サイト形成物質を含有させることが望ましい。なお、発光層以外の他の層、正孔注入層、電子注入層、電子輸送層、有機半導体層、電子障壁層、付着改善層等が再結合や発光に関与する場合には、これらの層にも再結合サイト形成物質を含有させることが好ましい。

【0053】再結合サイト形成物質は、各層に対して0.1～10重量%の割合で含有させることが好まし

24

い。すなわち、再結合サイト形成物質が0.1重量%未満では、再結合サイト形成物質の効果が充分に発揮されないおそれがあり、10重量%を越えると、再結合サイト形成物質間の会合により、消光現象が生じて十分な効果が得られない場合がある。素子の長寿命化および高効率化の点から、再結合サイト形成物質の含有量は、好ましくは、0.3～4重量%の範囲であり、より好ましくは、0.8～3重量%である。なお、再結合サイト形成物質が濃度消光しにくい材料である場合は、10～90重量%の割合で用いてもよい。このような再結合サイト形成物質としては、炭素数6以上のアルキル基またはアルキルオキシ基置換を繰り返し単位に導入したポリアリーレンビニレン誘導体がある。

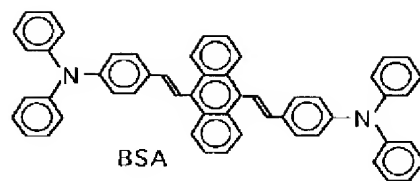
【0054】再結合サイト形成物質は、蛍光収率が0.3～1.0の範囲の蛍光材料より選ばれた少なくとも一種からなることが望ましく、具体的には、スチルアミン系化合物、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体およびピラン誘導体のうちのいずれかを単独で、或いは、二種以上を組み合わせる用いることができる。また、蛍光材料としては、共役高分子のうちポリアリーレンビニレン誘導体が好ましく、特に、炭素数1～50のアルキル基、アルコキシ基置換ポリアリーレン、ビニレン誘導体が好ましい。具体的な蛍光材料としては、次の式〔51〕～〔61〕で表される化合物を挙げることができる。

【0055】

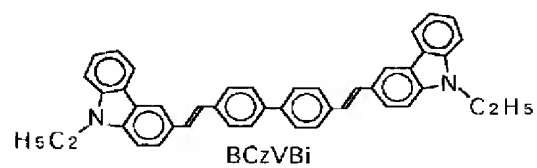
【化17】

25

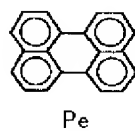
[51]



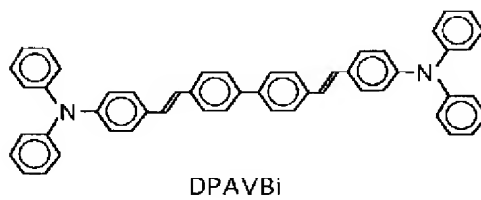
[52]



[53]



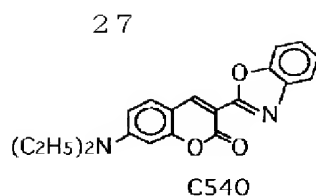
[54]



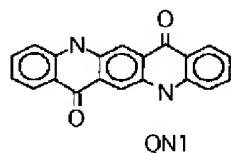
【0056】

【化18】

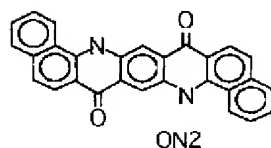
[55]



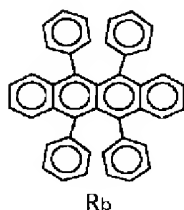
[56]



[57]



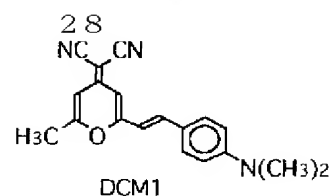
[58]



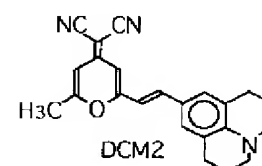
【0057】

【化19】

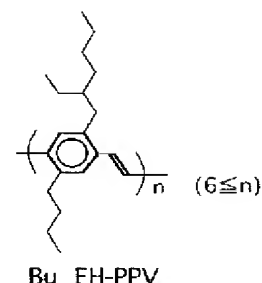
[59]



[60]



[61]



【0058】また、蛍光材料は、発光層等における発色性を考慮して選択することが好ましい。例えば、青色の発色を所望する場合、前記式〔53〕で表されるペリレン（Pe）、式〔51〕で表されるアミノ置換ジスチルアルアリーレン誘導体等を使用することが好ましく、これらの例としては、式〔52〕で表されるBCzVB_iや式〔54〕で表されるDPAVB_i等を挙げることができる。緑色の発色を所望する場合、キナクリドン誘導体、前記式〔55〕で表されるC540のクマリン誘導体等を使用することが好ましく、キナクリドン誘導体としては、式〔56〕で表されるQN1および前記式〔57〕で表されるQN2等を挙げることができる。黄色の発色を所望する場合、前記式〔58〕で表されるルブレ

30

40

ン（Rb）誘導体等を使用することが好ましい。さらに、橙色や赤橙色の発色を所望する場合には、前記式〔59〕で表されるDCM1や式〔60〕で表されるDCM2等のジシアノメチルピラン誘導体等を使用することが好ましい。

【0059】このような蛍光材料を発光層等に含有させる方法は、特に制限されないが、例えば、発光層等の有機物化合物層を構成する材料（ホスト材料）と蛍光材料とを同時に蒸着する共蒸着法を採用することが好ましい。共蒸着法においては、ホスト材料と蛍光材料とをそれぞれに収容した別々の蒸着源（ボート）を用意し、同時に加熱蒸着を行う。

【0060】（4）電極

50 有機EL素子の陽極は、仕事関数の大きい（4 eV以

上)電極物質を用いて構成することが好ましい。当該電極物質としては、金属、合金、電気伝導性化合物、これらの混合物等を採用でき、具体的には、Au等の金属、 InZnO 、 ITO 、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。陽極は、このような電極物質を用いて蒸着やスパッタリング等の方法で薄膜を形成することにより作製できる。陽極の膜厚は、材料に応じて適宜設定すればよいが、通常、 $10\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲で選択され、好ましくは、 $10\sim 200\text{ nm}$ の範囲である。また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましい。

【0061】陰極は、仕事関数の小さい(4 eV以下)電極物質を用いて構成することが好ましい。当該電極物質としては、金属、合金、電気伝導性化合物、これらの混合物等を採用でき、具体的には、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム：銅合金、 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、インジウム、 $\text{Al}:\text{Li}$ 合金等が挙げられる。陰極は、このような電極物質を用いて蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成することにより作製できる。また、電極としてのシート抵抗は、数百 Ω/\square 以下が好ましく、膜厚は、通常、 $10\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲で選択され、好ましくは、 $50\sim 200\text{ nm}$ の範囲である。

【0062】なお、有機EL素子において、陽極および陰極は発光層を挟持するように設けられるものであることから、発光を効率よく取り出すために、陽極および陰極のうちの少なくともいずれか一方は、透明または半透明であることが好ましい。このように電極を通じて発光を取り出す場合には、透過率を10%よりも大きくすることが望ましい。

【0063】(5)有機EL素子の作製

本発明の有機EL素子を作製する方法を、陽極/発光層/陰極という素子構成の有機EL素子について説明する。まず、適当な基板上に、所望の陽極用電極物質からなる薄膜を蒸着やスパッタリング等の方法により成膜し、陽極を形成する。このとき、陽極は、 $10\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ 、好ましくは、 $10\sim 200\text{ nm}$ の範囲の膜厚となるように成膜する。

【0064】この後、発光材料としての一般式〔I〕で表されるジスチリルアリーレン誘導体からなる薄膜を陽極の上に積層し、発光層を形成する。発光層を成膜する方法としては、例えば、スピンコート法、キャスト法、蒸着法等があるが、均質な膜が得られやすくかつピンホールが発生しにくい等の点から、蒸着法が好ましい。蒸着法を採用した場合、蒸着条件は、発光層の構成材料である有機化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造や会合構造等に応じて設定すればよく、一般に、蒸着源(ボート)加熱温度 $50\sim 400^\circ\text{C}$ 、真空度 $10^{-5}\sim 10^{-3}\text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{ nm/sec}$ 、基板温度 $-50^\circ\text{C}\sim +300^\circ\text{C}$ 、膜厚 $5\text{ nm}\sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範

囲で適宜設定できる。

【0065】また、発光層に再結合サイト形成物質を含有させる場合、前記ジスチリルアリーレン誘導体と同時に再結合サイト形成物質を陽極上に蒸着して(共蒸着法)発光層を形成することが好ましい。

【0066】発光層を成膜した後、当該発光層の上に陰極用の電極物質からなる薄膜を、蒸着やスパッタリング等の方法により、膜厚が $10\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ 、好ましくは、 $50\sim 200\text{ nm}$ の範囲となるように形成して陰極を成膜し、有機EL素子を得る。なお、この有機EL素子の作製においては、膜の作製順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に積層することも可能である。

【0067】また、発光層と電極との間に正孔輸送層等の他の有機化合物層を介在させる場合には、発光層と同様に、例えば、スピンコート法、キャスト法、蒸着法等により各層を成膜すればよく、特に、蒸着法を用いることが好ましい。

【0068】このようにして得られた本発明の有機EL素子では、陽極を+、陰極を-の極性として $1\sim 30\text{ V}$ の直流電圧を印加すると、透明または半透明とされた電極側から発光を観測できる。なお、極性を逆にして電圧を印加しても、電流が流れないので発光は全く生じない。また、交流電圧を印加すると、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。この際に印加する交流の波形は任意である。

【0069】

【実施例】次に、本発明を、具体的な実施例に基づいて説明する。

〔実施例1〕透明支持基板として、 $25\text{ mm}\times 75\text{ mm}\times 1.1\text{ mm}$ のサイズのガラス基板にITO(インジウムチンオキサイド)電極を 100 nm の厚さに成膜したものを用意し、これをイソプロピルアルコールにより5分間超音波洗浄した後、純水で5分間洗浄し、再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。次に、洗浄した透明支持基板を市販の真空蒸着装置(日本真空技術社製)の基板ホルダに固定した。また、真空蒸着装置の真空チャンバ内に配設される二つのモリブデン製抵抗加熱ボートに、それぞれ、発光材料である化合物〔1〕 200 mg 、および、前記式〔54〕で表される再結合サイト形成物質である4,4'-ビス[2-(4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル)ビニル]ビフェニル(DPAVB i) 200 mg を別々に入れた。

【0070】次いで、真空チャンバ内を $1\times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧した後、前記二つのボートを同時に加熱して化合物〔1〕およびDPAVB iを同時に蒸発させ、透明支持基板上に膜厚 400 nm の混合発光層を蒸着した。この混合発光層における混合比(重量比)は、化合物〔1〕:DPAVB i=40:1とした。

【0071】この後、透明支持基板を真空チャンバから取り出し、当該真空チャンバ内にステンレススチール製

31

のマスクを設置してから、取り出した基板を再び基板ホルダに固定した。また、モリブデン製ボートにAl:Li合金(Li:5原子比%)を入れて、真空チャンバ内を再び減圧して 1×10^{-4} Paとした。次いで、Al:Li合金を蒸着速度 1.0 nm/sec で蒸着してAl:Li合金電極を作製し、ITO電極/発光層/Al:Li合金電極からなる有機EL素子を得た。

【0072】このようにして得た有機EL素子に、ITO電極を陽極、Al:Li合金電極を陰極として8Vの*

32

*電圧を印加して発光テストを行ったところ、青色の均一発光が得られた。その結果を表1に示す。すなわち、初期性能は、印加電圧10Vで電流密度 2.1 mA/cm^2 、輝度 100 cd/m^2 、発光効率 1.5 lm/W であった。この素子を 100 cd/m^2 にて窒素気流中で定電流駆動したところ、輝度が 50 cd/m^2 になる半減寿命は1000時間以上であった。

【0073】

【表1】

実施例	化合物	再結合サイト形成物質	印加電圧(V)	電流密度(mA/cm^2)	輝度(cd/m^2)	発光効率(lm/W)	発光色
1	[1]	DPAVB i	10	2.1	100	1.5	青色
2	[2]	DPAVB i	10	2.5	98	1.2	青色
3	[11]	DCM1	10	2.5	50	0.6	橙色
4	[9]	QN1	10	2.5	85	1.1	緑色
5	[9]	なし	10	2.0	80	1.2	青色
6	[12]	Pb	10	2.5	53	0.7	黄色
7	[19]	なし	10	2.0	95	1.5	青色
8	[28]	QN2	10	2.4	90	1.2	緑色
9	[31]	Pe	10	2.0	80	1.3	青色
10	[18]	BuEH-PPV	10	2.0	82	1.3	緑色

【0074】〔実施例2〜9〕前記実施例1において、発光層を構成する発光材料および再結合サイト形成物質として、表1に示す材料を採用した以外は、前記実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、発光テストを行った。その結果を表1に示す。

【0075】〔実施例10〕前記実施例1において、発光材料として化合物[18]を採用するとともに、再結合サイト形成物質として式[61]で表されるポリフェニレン誘導体(BuEH-PPV)を採用し、スピンコートにより発光層を成膜した以外は、前記実施例1と同様にして有機EL素子を得た。すなわち、発光材料である化合物[18]および再結合サイト形成物質であるBuEH-PPVを容器に収容し、トルエンを用いて均一に溶解させて塗布液とした。なお、BuEH-PPVは、塗布液の60重量%とした。次いで、洗浄したITO付き透明基板上に、塗布液をスピンコートを用いて塗布した後、加熱乾燥して厚さ95nmの発光層を形成した。この発光層上に、実施例1と同様にして陰極を形成して、本実施例10の有機EL素子を作製し、前記実施例1と同様に、発光テストを行った。その結果を表1に示す。

【0076】表1より、一般式[I]で表される本発明のジスチルアアリーレン誘導体を用いて有機EL素子を構成することで、発光層のみの単層構造であっても優れた発光効率を得られるとともに、低電圧での駆動を実現できることがわかる。

【0077】〔実施例11〕本実施例11は、本発明のジスチルアアリーレン誘導体を正孔輸送材料として用い、ITO電極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電*

※子注入層/Al:Li合金電極からなる有機EL素子を作製する実験である。すなわち、前記実施例1において、次のようにして正孔注入層、正孔輸送層、発光層および電子注入層を成膜した以外は、前記実施例1と同様にして有機EL素子を得た。

【0078】すなわち、正孔注入材料としての4,4'-ビス-(N,N-ジ(3-トリル)アミノ)-4''-フェニルトリフェニルアミン(TAPTPA)500mgと、正孔輸送材料としての化合物[1]200mgと、発光材料としての4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB i)200mgと、再結合サイト形成物質としての式[54]で示した4,4'-ビス[2-{4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル}ビニル]ビフェニル(DPAVB i)200mgと、電子注入材料としてのトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(ALQ)100mgとを、それぞれ5つのモリブデン製抵抗加熱ボートに別々に入れた。

【0079】そして、真空チャンバ内を 1×10^{-4} Paまで減圧した後、まず、TAPTPA入りのボートを加熱してTAPTPAを蒸発させ、透明基板のITO膜上に膜厚60nmの正孔注入層を積層した。次いで、化合物[1]入りのボートを加熱して正孔注入層の上に化合物[1]を蒸着し、膜厚40nmの正孔輸送層を成膜した。続いて、DPVB i入りのボートとDPAVB i入りのボートとを同時に加熱して蒸発させ、正孔輸送層の上にDPVB iおよびDPAVB iからなる膜厚40nmの混合発光層(DPVB i:DPAVB i=40:1重量比)を蒸着した。この後、ALQ入りのボートを

加熱して蒸発させ、混合発光層の上に膜厚20nmの電子注入層を成膜した。

【0080】このようにして各層を成膜した透明基板を真空チャンバから取り出し、前記実施例1と同様にし、電子注入層の上にAl:Li合金電極を形成して本実施例11の有機EL素子を得た。

【0081】得られた有機EL素子に、ITO電極を陽極、Al:Li合金電極を陰極として8Vの電圧を印加して発光テストを行ったところ、青色の均一発光が得ら*

実施例	正孔輸送 材料化合物	印加 電圧(V)	電流密度 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/W)	発光色
11	[1]	7.5	1.8	100	2.3	青色
12	[12]	8.0	1.8	100	2.2	青色
13	[28]	8.2	1.9	100	2.0	橙色

【0083】〔実施例12, 13〕前記実施例11において、正孔輸送材料として表2に示す材料を用いた以外は、前記実施例11と同様にして有機EL素子を作製し、発光テストを行った。その結果を表2に示す。

【0084】表2より、一般式〔I〕で表される本発明のジスチルアアリーレン誘導体は、優れた正孔輸送機能を有し、正孔輸送材料としても有効に利用できることがわかる。

【0085】

*れた。その結果を表2に示す。すなわち、初期性能は、印加電圧7.5Vで電流密度1.8mA/cm²、輝度100cd/m²、発光効率2.3lm/Wであった。この素子を初期輝度100cd/m²にて窒素気流中で定電流駆動したところ、輝度が50cd/m²になる半減寿命は2000時間以上であった。

【0082】

【表2】

※【発明の効果】以上に述べたように、本発明によれば、前記一般式〔I〕で表されるジスチルアアリーレン誘導体を用いて有機EL素子を構成することで、優れた発光効率を得られるとともに、低電圧での駆動を実現できる。従って、単層でも優れた性能が得られるため、素子構成を単純化できる。また、前記一般式〔I〕で表されるジスチルアアリーレン誘導体は、有機EL素子の発光材料として利用できるとともに正孔輸送材料としても充分有効に利用できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H05B 33/14
33/22

H05B 33/14
33/22

B
D

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB06 CA01 CB01
DA00 DB03 EB00 FA01 FA03
4H006 AA01 AA03 AB78 AB91 AB92
GP03 GP06